Dr. G. J. Yssel de Schepper.

Synthesen von Triphenyläthan- aus Diphenyläthanderivaten.

Diss. Freiburg i/B.
1914

38329

Synthesen

von

Triphenyläthan- aus Diphenyläthanderivaten.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

G. J. Yssel de Schepper

aus Gouda (Niederlande).

ACAD. LUGDUNAT. BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei

—

1910

Dem Andenken

meiner teuren Eltern.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz vom Oktober 1908 bis zum Dezember 1909 auf Veranlassung des Vorstehers des genannten Laboratoriums, Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki, ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hoch verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki, für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine bereitwillige Unterstützung, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen und Interesse meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545305_0061

EINLEITUNG.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit der Überführung von halogenierten Diphenyläthanverbindungen (die auch als Diphenylmethanderivate betrachtet werden können), in Triphenyläthankörper. Daher erscheint es angezeigt, eine kurze Übersicht über diejenigen Reaktionen zu geben, welche gestatten, das Methan sowie das Äthan mit Hilfe ihrer Halogenverbindungen zu phenylieren.

Das Monophenylmethan (Toluol) ist zuerst, 1864, von Tollens und Fittig [1] durch Erwärmen ätherischer Lösungen äquimolekularer Mengen von Methyljodid und Monobrombenzol mit Natrium erhalten worden. Auf die Einzelheiten der Reaktionsbedingungen soll hier und im folgenden nicht eingegangen werden. Der Vorgang verläuft in diesem Falle ziemlich glatt und liefert eine bessere Ausbeute als die Reaktion von Friedel und Crafts [2], welche Methylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zur Einwirkung brachten. Im letztern Falle nämlich können leicht

[1] Ann. **131,** 304 [1864].

[2] Compt. rend. **84,** 1392 [1877]. Ann. d. Chim. et de Ph. [6] **1,** 460 [1884].

Homologe des Toluols, zunächst Xylole, erhalten werden [1].

Die weitere Phenylierung des Methans kann nun in doppelter Weise erfolgen, entweder unter Verwendung von Phenylmonohalogenmethan (z. B. Benzylchlorid) oder ausgehend von Dihalogenmethanen, z. B. vom Methylenchlorid. Den ersten Weg beschritten Zincke [2], der Diphenylmethan herstellte durch Kochen von Benzylchlorid mit Benzol und Zinkstaub, sowie Friedel und Balsohn [3], welche Benzylchlorid und Benzol vermittels Aluminiumchlorid kondensierten. Daß die Wirkung des Aluminiumchlorids eine unerwartete und unregelmäßige sein kann, ergibt sich aus der Beobachtung von E. und O. Fischer [4], daß Diphenylmethan auch aus Chloroform und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid als Nebenprodukt entsteht, neben dem normalen Hauptprodukt, dem Triphenylmethan.

Der zweite der oben genannten Wege führte zuerst H. Schwarz [5] zum Diphenylmethan, welcher Methylenchlorid mit zwei Molekülen Benzol mittels Aluminiumchlorid unter starker Abkühlung kondensierte.

Besonders eingehend ist die Bildung des triphenylierten Methans untersucht worden. Die theoretisch einfachste Synthese desselben, nämlich die Kondensa-

[1] Vergleiche die lichtvolle Darstellung der Friedel-Craft'schen Reaktion bei Elbs: «Die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenwasserstoffverbindungen», II. Band, Seite 128—171.

[2] Ann. **159,** 374 [1871].

[3] Bull. [2] **33,** 337 [1880].

[4] Ann. **194,** 253 [1878].

[5] Ber. **14,** 1526 [1881], vergl. auch Friedel und Crafts Bull. **41,** 324 [1884].

tion des Diphenylchlor- oder Diphenylbrommethans mit Benzol scheint allerdings bisher noch nicht ausgeführt worden zu sein, wohl aber zahlreiche andere. Zunächst wurde schon im Jahre 1872 von Kekulé und Franchimont [1] Benzylidenchlorid durch Erhitzen mit Quecksilberdiphenyl auf 150° in Triphenylmethan übergeführt. Einfacher erscheint die Reaktion zwischen demselben Chlorid und Benzol bei Gegenwart von Zinkstaub [2], doch liefert sie eine nur schlechte Ausbeute. Weit mehr Triphenylmethan bekam Linebarger [3], als er die gleichen Komponenten mit Hilfe von Aluminiumchlorid kondensierte. Die gewöhnliche Methode zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs ist aber wieder die Friedel-Crafts'sche Reaktion unter Verwendung von Chloroform, Benzol und Aluminiumchlorid [4], die vielfach untersucht und modifiziert worden ist [5].

Man sollte nun erwarten, daß sich zum Beispiel aus Triphenylchlormethan und Benzol, bei Gegenwart eines geeigneten Kondensationsmittels, etwa Aluminiumchlorid, Tetraphenylmethan gewinnen lassen müßte. Dem ist jedoch nicht so. Dieser letztere Kohlenwasserstoff läßt sich bis jetzt nur auf Umwegen erhalten. Friedel und Crafts [6], welche jene Reaktion zuerst

[1] Ber. **5,** 907 [1872].

[2] Böttinger, Ber. **12,** 907 [1879].

[3] Am. chem. Journ. **13,** 557 [1891].

[4] Friedel und Crafts, Compt. rend. **84,** 1450 [1877], Ann. d. Ch. et de Ph. [6] **1,** 489 [1884].

[5] Vergl. zum Beispiel: Meissel, Ber. **32,** 2422 [1899]; Biltz, Ber. **26,** 1961 [1893]; Norris und Leod: Am. chem. Journ. **26,** 499 [1901]; Allen und Kölliker, Ann. **227,** 107 [1885].

[6] Compt. rend. **84,** 1453 [1877].

studierten, berichteten zwar, daß sie dabei Tetraphenylmethan bekommen hätten. E. und O. Fischer konnten diese Angabe jedoch nicht bestätigen[1], da sie aus dem Reaktionsprodukt nur Triphenylmethan isolieren konnten. Später fanden Friedel und Crafts[2], daß die Resultate je nach der Art des Verfahrens verschieden sind. Bei der Destillation des Rohproduktes erhielten sie Triphenylmethan. Als aber das Produkt nicht destilliert, sondern mit Wasser behandelt wurde, bildete sich Triphenylcarbinol. Hieraus schlossen sie, daß das Triphenylmethan ein Zersetzungsprodukt des primär entstehenden Triphenylchlormethans (bezw. seiner Aluminiumchloridverbindung[3]) sei. Vermerkt sei noch, daß Triphenylmethan auch entsteht beim Zersetzen der Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans mit Wasser und Säure[4].

Man glaubte lange Zeit, daß die Bindung eines vierten Benzolkernes an das zentrale Kohlenstoffatom des Triphenylmethans wegen der räumlichen Verhältnisse des Moleküls nicht realisierbar wäre. Diese Vermutung wurde erschüttert, als (V. Meyer und) Weiße[5] aus Triphenylcarbinol und Thiophen mittels Phosphorpentoxyd das Triphenylthienylmethan erhielten. 1897 wurde das Tetraphenylmethan auf einem Umwege von

[1] Ann. **194,** 254 [1878]; Vergl. Doebner und Magatti: Ber. **12,** 1468 [1879]; H. Schwarz: Ber. **14,** 1523 [1881]; Meissel und Hinsberg: Ber. **33,** 3144 [1900].

[2] Ann. de Ch. et Ph. 1884, I. 497; vergl. auch Weisse: Ber. **28,** 1527 [1895]; Ber. **29,** 1402 [1896]; V. Meyer: Ber. **28,** 2792 [1895]; Gomberg: Ber. **33,** 3144 [1900].

[3] Kehrmann und Wentzel: Ber. **34,** 3815 [1901].

[4] Schmidlin: Ber. **39,** 628 [1906].

[5] Ber. **28,** 1527 [1895], Ber. **29,** 1402 [1896].

Gomberg[1] erhalten, indem er aus Triphenylbrommethan und Phenylhydrazin zunächst Triphenylmethanhydrazobenzol,

$$(C_6H_5)_3 — C — NH . NH — C_6H_5 ,$$

darstellte, dieses mittels Anylnitrit zum Triphenylazobenzol,

$$(C_6H_5)_3 — C — N = N — C_6H_5 ,$$

oxydierte und letzteres für sich oder bei Gegenwart von Kupferbronze erhitzte. Hierbei erhielt er unter Stickstoffabspaltung Tetraphenylmethan,

$$C(C_6H_5)_4 .$$

Eine direktere Darstellung eines Tetraphenylmethanderivates gelang dann 1902 v. Baeyer und Villiger[2], welche Triphenylcarbinol in eisessig-schwefelsaurer Lösung mit Phenol zu p-Oxytetraphenylmethan kondensierten. Das Tetraphenylmethan selbst erhielten Gomberg und Cone[3] endlich durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Triphenylchlormethan im Jahre 1906.

Was nun die Phenylierung des Äthans mit Hilfe der Halogenverbindungen betrifft, so ist es für unsere Zwecke nicht erforderlich, alle Stufen derselben zu besprechen. Monophenyläthan (Äthylbenzol) läßt sich ganz analog dem Toluol sowohl nach der Reaktion von

[1] Ber. **30,** 2043 [1897]; Journ. Am. Soc. **20,** 773 [1896]; Gomberg und Berger: Ber. **36,** 1088 [1904].

[2] Ber. **35,** 3018 [1902], vergl. Bistrzycki und Gyr: Ber. **37,** 659 [1904].

[3] Ber. **39,** 1461 [1906], vergl. Freund: Ber. **39,** 2237 [1906].

Fittig, wie nach der von Friedel und Crafts erhalten. Tollens und Fittig[1] (1864) verwandten Äthylbromid, Brombenzol und Natrium, während Friedel und Crafts[2] auf Äthyljodid Benzol und Aluminiumchlorid einwirken ließen. Daß im letzten Falle auch Äthylbromid verwendet werden kann, zeigten Anschütz[3] sowie Sempołowski[4]; und daß die Reaktion auch, wie zu erwarten, beim Äthylchlorid vor sich geht, stellte Söllscher[5] fest.

Die Diphenylierung des Äthans kann zwei Produkte liefern: Das symmetrische Diphenyläthan oder Dibenzyl — sehr oft studiert — kann für unsere Zwecke außer Betracht bleiben; das asymmetrische Diphenyläthan oder Diphenylmethylmethan wurde zuerst aus α-α-Phenylbromäthan, Benzol und Zinkstaub (Zinckesche Reaktion) von Radziszewski[6] erhalten und entsteht auch aus dem gleichen Bromid[7] oder dem analogen Chlorid[8] und Benzol unter Vermittlung von Aluminiumchlorid. Das gleiche Kondensationsmittel bewirkt auch die Vereinigung von Äthylidenbromid[9] oder Äthylidenchlorid[10] mit Benzol.

Von besonderem Interesse für uns wäre nun die

[1] Ann. **131,** 310 [1864]; vergl. auch Fittig und König: Ann. **144,** 277 [1867].

[2] Ann. Ch. et Ph. [6] **1,** 457 [1884].

[3] Ann. **235,** 331 [1886].

[4] Ber. **22,** 2662 [1889]; vergl. auch Béhal und Choay: Bull. [3] **11,** 207; Radziewanowski: Ber. **27,** 3235 [1894]; Ber. **28,** 1137 [1895].

[5] Ber. **15,** 1680 [1882].

[6] Ber. **7,** 140 [1874].

[7] Anschütz: Ann. **235,** 329 [1886].

[8] Schramm: Ber. **26,** 1706 [1893].

[9] Anschütz: Ann. **235,** 302 [1886].

[10] Silva: Bull. **36,** 66 [1881], Bull. **41,** 448 [1884].

Triphenylierung des Äthans von den Mesohalogenverbindungen des unsymmetrischen Diphenyläthans aus:

$$(C_6H_5)_2 = C \cdot Hal + C_6H_6 =$$

$$(C_6H_5)_2 = C(CH_3) - C_6H_5 + Hal \cdot H \quad .$$

Allein diese Reaktion scheint bisher noch nicht ausgeführt worden zu sein. Das Triphenylmethylmethan ist überhaupt noch nicht bekannt, während das isomere Diphenylbenzylmethan,

$$(C_6H_5)_2 - CH - CH_2 - C_6H_5 \ ,$$

auf verschiedenen Wegen erhalten worden ist [1].

Von den Derivaten des Triphenylmethylmethans sind nur wenige bekannt. Das älteste derselben, die Triphenylessigsäure — welche gewöhnlich als Mesocarbonsäure des Triphenylmethans unter den Abkömmlingen des letzteren beschrieben wird, obschon sie systematisch nicht dahin gehört — kann, wenn auch in schlechter Ausbeute, aus Trichloressigsäure, Benzol und Aluminiumchlorid gewonnen werden [2]. Ergiebiger ist die Darstellungsvorschrift von Bistrzycki und Herbst [3], welche die Säure aus Diphenylchloressig-

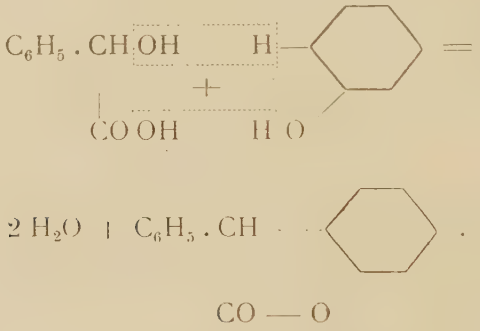
[1] Biltz: Ann. **296,** 247 [1897], Klages und Heilmann: Ber. **37,** 1455 [1904].

[2] Elbs und Tölle: Journ. f. pr. Ch. [2] **32,** 622 [1885]

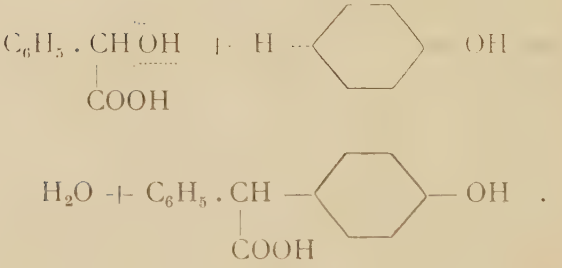
[3] Ber. **36,** 145 [1903]. Noch empfehlenswerter ist allerdings die Methode von Schmidlin (Ber. **39,** 628 [1906]), welcher Triphenylmagnesiumchlorid mit Kohlendioxyd behandelt, wobei recht glatt Triphenylessigsäure entsteht.

säure, Benzol und Aluminiumchlorid zu gewinnen lehrten, eine Reaktion, die im wesentlichen dem obigen Schema entspricht. Ihr analog ist eine neuerdings studierte Reaktion, deren Ausbau die vorliegende Arbeit gewidmet ist. Sie geht aus von dem o-Oxydiphenylessigsäurelacton, das nach Bistrzycki und Flatau[1] durch Kondensation von Mandelsäure mit Phenol leicht zu erhalten ist. Dabei entsteht außer dem Lacton auch noch p-Oxydiphenylessigsäure:

I.



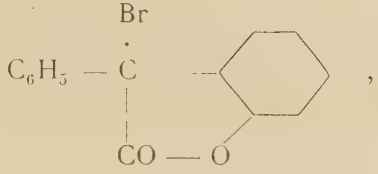
II.



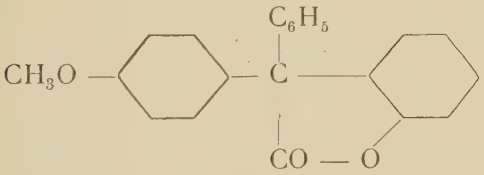
Lacton und Säure lassen sich durch Sodalösung leicht von einander trennen. Beim näheren Studium des Lactons stellten Bistrzycki und Flatau fest, daß

[1] Ber. **28,** 989 [1895]; **30,** 124 [1897].

es sich ungemein leicht bromieren läßt. Im entstehenden Bromlacton,



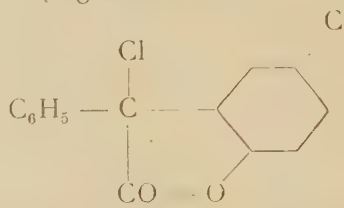
ist das Brom auffallend beweglich. Es kann zum Beispiel durch die Äthoxyl- oder die Aminogruppe ausgetauscht werden. Weitere Untersuchungen von Bistrzycki und Bodmann[1] ergaben, daß dieses Bromatom auch durch Chlor leicht ersetzt werden kann beim Einleiten eines Chlorstromes in die Lösung des Bromlactons in Schwefelkohlenstoff. Das so erhaltene Chlorlacton ließ sich nun in Benzollösung mit Phenoläthern leicht kondensieren unter Einwirkung von Aluminiumchlorid. So gelangten die genannten Autoren zum p'-Methoxy-o-oxytriphenylessigsäurelacton,



(aus Anisol), ferner zum entsprechenden Äthoxyderivat aus Phenetol und zu dem analogen Abkömmling aus Veratrol. An Stelle des obengenannten Chlorlactons läßt

[1] Vergl. Bodmann, Inaugural-Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1908.

sich auch das in ähnlicher Weise zugängliche Phenyl-p-kresyl-chloressigsäurelacton,



verwenden, welches gleichfalls mit Anisol und Phenetol gepaart wurde.

Weitere Reaktionen mit diesen Chlorprodukten waren bisher noch nicht vorgenommen worden. Es schien aber erwünscht, die hier obwaltenden Verhältnisse nach verschiedenen Richtungen eingehender zu studieren. Zunächst war es notwendig festzustellen, ob nicht an Stelle des immerhin nicht ganz leicht zugänglichen Chlorlactons das analoge Bromlacton, aus welchem jenes dargestellt wurde, direkt verwendbar wäre. Ferner, ob Aluminiumchlorid nicht durch ein milder wirkendes Kondensationsmittel ersetzbar wäre, welches dann auch Paarungsversuche mit den freien Phenolen gestatten könnte, für welch' letztere Aluminiumchlorid gewöhnlich nicht verwendbar ist. Diese Erwägungen bestimmten Hrn. Prof. Dr. Bistrzycki, mir die im folgenden zunächst beschriebenen Kondensationsversuche vorzuschlagen. Gelegentlich dieser Studien wurde noch festgestellt, daß das Bromatom der genannten Lactone unter gleichzeitiger Aufspaltung des Lactonringes bei der Einwirkung von methylalkoholischem Kali durch die Methoxygruppe ersetzbar ist, sowie auch vermittels Kaliumacetat in Eisessiglösung durch die Acetoxygruppe.

Darstellung der Ausgangsmaterialien.

o-Oxydiphenyl-essigsäurelacton

ist nach den Angaben von Bistrzycki und Flatau[1] leicht zu erhalten: Ein fein zerriebenes Gemenge von 25 g Mandelsäure und 35 g Phenol wurde mit 100 g 73-prozentiger Schwefelsäure unter öfterem Umrühren langsam auf 125°–130° erhitzt und etwa zehn Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Bei etwa 60° trat klare Lösung ein, die sich aber gegen 80° trübte und bei 100°–110° eine klare, braune Ölschicht abschied. Nachdem das Reaktionsgemisch noch einige Male durchgeschüttelt worden war, wurde es nicht direkt abgekühlt, sondern sich selbst überlassen; es ist nämlich nicht zweckmäßig, die Abkühlung zu beschleunigen, da sonst die ölige Masse sich leicht an die Wandungen des Erlenmeyerkolbens festsetzt und von diesen schwer loszubringen ist.

Zu dem ganz erkalteten Gemisch wurden ungefähr 200 ccm Wasser hinzugegeben. Das Öl verwandelte sich in eine feste Masse, die zerkleinert und nach öfterem Auswaschen mit kaltem Wasser mit einer kalten Lösung von Natriumbicarbonat digeriert wurde. Dabei ging die Masse bald in ein weißes, krystallinisches Pulver

[1] Ber. **28**, 989, [1895]; **30**, 124 [1897].

über, das, abgesaugt und abermals mit kaltem Wasser ausgewaschen, schon nahezu reines o-Oxydiphenylessigsäurelacton vorstellt. Die gleichzeitig entstehende p-Oxydiphenylessigsäure wird von der Bicarbonatlösung aufgenommen. Die Ausbeute an diesem Lacton kann bis auf 18-20 g steigen (53–58 % der theoretisch möglichen Menge). Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol von 92 Gewichtsprozent wird das Lacton ganz rein erhalten und zeigt dann den Schmelzpunkt 114°. Beim Umkrystallisieren ist die Anwendung einer unnötig großen Menge Alkohol und namentlich ein zu langes Kochen zu vermeiden, da sonst das Lacton gar nicht oder nur in schlechter Ausbeute krystallisiert [1].

Um die in der Mutterlauge gebliebene Menge Lacton zu bekommen, kann man es hieraus mit Wasser fällen. Nach längerem Stehen setzt es sich als weißer, flockiger Niederschlag ab, der nach zweimaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt des reinen Lactons zeigt.

Um die gleichzeitig gebildete p-Oxydiphenyl-essigsäure zu gewinnen, wird die Flüssigkeit (Filtrat), welche das Natriumsalz dieser Säure enthält, zuerst mit verdünnter Essigsäure schwach sauer gemacht, die dabei ölig ausgeschiedenen Verunreinigungen durch ein nasses Faltenfilter abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Es scheidet sich ein Öl aus, welches bald fest und krystallinisch wird: die rohe Parasäure, welche, aus siedendem Toluol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 173° aufweist.

[1] Vergl. Bodmann, Inaugural-Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1908, S. 52.

o-Oxydiphenyl-bromessigsäurelacton

ist nach Bistrzycki und Flatau [1] bequem in folgender Weise darstellbar:

5 g Lacton werden in 20 g Benzol gelöst und allmählich mit 1,5 ccm (= 4,5 g), d. h. etwas mehr als der aequivalenten Menge Brom, in der doppelten Gewichtsmenge Benzol gelöst, versetzt. Man erwärmt hierbei die Reaktionsmischung in einem Wasserbade von ungefähr 50° und schüttelt sie nach jedesmaligem Zusatz einer neuen Menge Brom so lange, bis die Braunfärbung verschwunden ist. Von Anfang an bemerkt man eine starke Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß die Braunfärbung nicht mehr verschwindet. Die Lösung läßt man nun in einer Schale im Vakuum über Paraffin unter häufigem Zusatz von Ligroin zum größten Teil verdunsten. Zur Aufnahme des überschüssigen Broms stellt man zweckmäßig noch ein Schälchen mit Natronkalk in den Exsikkator. Das o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton krystallisiert in kleinen Tafeln aus, welche bei 70° schmelzen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

o-Oxydiphenyl-chloressigsäurelacton.

In eine schwach angewärmte Lösung von 5 g o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton in Schwefelkohlenstoff wird, entsprechend der Vorschrift von Bistrzycki und Bodmann [2], 20 bis 30 Minuten lang trockenes Chlor eingeleitet. Die Reaktion verläuft zwar auch ohne vorheriges Erwärmen, jedoch minder glatt. Die Lösung

[1] Ber. **30**, 127 [1897].

[2] Bodmann, Inaugural-Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1908, S. 23.

färbt sich nach wenigen Minuten rot; Bromdämpfe entsteigen dem Kolben. Wenn diese beim Umschütteln nicht mehr bemerkbar sind, ist die Reaktion beendet. Man läßt jetzt den Schwefelkohlenstoff verdunsten, wobei sich das Chlorprodukt in weißen Krystallen ausscheidet, welche man aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Sie schmelzen dann bei 52–52 ½°. Beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure liefert das Chlorlacton unter Salzsäureentwicklung eine violettblaue Lösung, deren Farbe beim Erhitzen allmählich in bräunlich-gelb umschlägt.

Phenyl-p-kresyl-essigsäurelacton

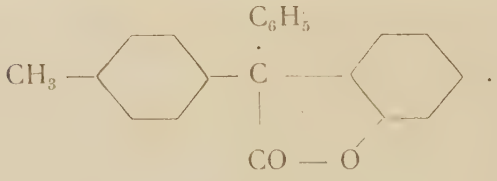
wurde aus Mandelsäure und p-Kresol dargestellt, ganz ähnlich wie das o-Oxydiphenylessigsäurelacton [1].

Phenyl-p-kresyl-bromessigsäurelacton

wurde nach Cramer [2] analog dem o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton erhalten.

Kondensation von o-Oxydiphenyl-chloressigsäurelacton mit Toluol:

2-Oxy-4′-methyl-triphenyl-essigsäurelacton.



Fügt man zu einer am Rückflußkühler siedenden

[1] Bistrzycki und Flatau, Ber. **28,** 990 [1896].
[2] Ber. **31,** 2820 [1898].

Lösung von 5 g o-Oxydiphenylchloressigsäurelacton (1 Mol.) in ungefähr 15 ccm Toluol 5 ccm wasserfreies Zinntetrachlorid (= 11,5 g, d. h. 2 ½ Mol.), so tritt eine ziemlich heftige Einwirkung ein, weshalb das Kondensationsmittel in kleinen Anteilen zuzusetzen ist. Es empfiehlt sich, das Zinntetrachlorid durch das Kühlrohr hinzuzugeben und die an den Wandungen desselben haftenden Reste mit wenig Toluol hinunterzuspülen. Nach zweistündigem Erhitzen wird das Gemisch abgekühlt und im Scheidetrichter dreimal mit kaltem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure durchgeschüttelt. Die Toluolschicht wird hierauf abgehoben, mit Calciumchlorid getrocknet, filtriert und in einer Krystallisationsschale der Verdunstung überlassen. Wenn fast alles Toluol verdunstet war, wurde der krystallinische Rückstand auf porösem Porzellan getrocknet und aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Hierbei wurden glänzende Kryställchen erhalten, die sich unter dem Mikroskop als vierseitige Prismen erwiesen. Sie schmelzen nach vorherigem Erweichen bei 108°, sind leicht löslich in kaltem Benzol sowie in Äther und in siedendem Alkohol. Sie krystallisieren auch aus erkaltendem Ligroin und zwar in prismatischen Täfelchen. Von kalter, konzentrierter Schwefelsäure wird die Substanz nur schwer und ohne Färbung gelöst, beim gelinden Anwärmen dieser Lösung tritt schwache Rosafärbung ein.

Die Analyse der bei 80° getrockneten Verbindung lieferte folgende Zahlen :

0,1967 g Substanz gaben
0,6031 g Kohlendioxyd und
0,0971 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{21}H_{16}O_2$:
83,62 %	C	84,00 %
5,49 %	H	5,33 %

Diese Zahlen stimmen auf das erwartete Methyl-oxy-triphenyl-essigsäurelacton. Daß das zur Methylgruppe in Parastellung befindliche Wasserstoffatom des Toluols mit dem Chloratom ausgetreten ist, wurde zwar nicht streng bewiesen, entspricht aber so sehr der allgemeinen Erfahrung, daß darüber kein Zweifel besteht.

Als Lacton ist die Verbindung in verdünnter Sodalösung in der Kälte unlöslich und wird selbst beim kurzen Kochen nicht gelöst. Dagegen erfolgt eine Aufspaltung des Lactonringes beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge (siehe S. 24).

Wie man sieht (vergl. die Formel der Überschrift), liegt in dem Lacton eine Verbindung mit asymmetrischem Kohlenstoffatom vor, jedenfalls als Racemkörper. Ein solches Lacton direkt in seine optisch aktiven Komponenten zu zerlegen, dürfte sehr erhebliche Schwierigkeiten bieten; dagegen würde es wahrscheinlich gelingen, eine Spaltung herbeizuführen durch Krystallisation von Salzen der zugehörigen, durch Sprengung des Lactonringes entstehenden o-Oxysäure mit optisch aktiven Basen.

Nach bisher nicht veröffentlichten Versuchen von Bistrzycki und Finkenbeiner[1] gelingt zum Beispiel die Zerlegung der o-Oxydiphenylessigsäure mit Hilfe des Strychninsalzes.

Da die Darstellung des o-Diphenylchloressigsäurelactons aus dem entsprechenden Bromlacton immerhin mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist, wurde ver-

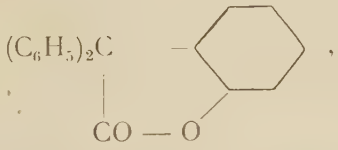
[1] Gefällige Privatmitteilung.

sucht, ob sich vielleicht letzteres direkt zur Kondensation mit Toluol verwenden ließe.

Ähnliche Versuche hatte zwar schon Bodmann[1] mit negativem Erfolge angestellt, doch, wie er selbst angibt, nicht so vielfach variiert, daß ihre Wiederholung als aussichtslos hätte gelten müssen. Es zeigte sich auch in der Tat, daß das Bromlacton bei Gegenwart von Zinntetrachlorid ohne Schwierigkeit mit Toluol zur Reaktion zu bringen ist. Auch bei den später zu beschreibenden Kondensationen erwies es sich nicht als notwendig, zum Chlorlacton zu greifen. Die Vereinigung mit dem Toluol erfolgte beim Bromlacton unter genau den gleichen Bedingungen wie bei dem Chloranalogon. 4 g Bromlacton lieferten 2 ½ bis 2 ¾ g des reinen p-Toluyl-o-oxydiphenylessigsäurelactons.

Hans von Liebig[2] hat vor kurzem gezeigt, daß sich Benzilsäure mit Phenolen auch beim bloßen Erhitzen ohne Kondensationsmittel paart. Ähnliches gilt für die Vereinigung des Bromlactons mit Toluol *nicht:* Läßt man das Zinntetrachlorid fort, so tritt keine Kondensation ein.

Auf dem eben erwähnten Wege hat Liebig neben der p-Oxytriphenylessigsäure das o-Oxytriphenylessigsäurelacton,



gewonnen (Schmelzpunkt 120°), das, wenn die Konden-

[1] Vergl. Bodmann, Inaugural-Dissertation, Freiburg (Schweiz), S. 23.

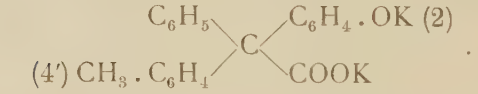
[2] Ber. **41,** 1645 [1908].

sation mit Hilfe von Zinntetrachlorid vorgenommen wird, nicht entsteht. Das oben beschriebene Toluolderivat (Schmelzpunkt 108°) ist also ein Kernhomologes des Liebig'schen Lactons.

Das vorliegende Lacton wurde nun etwas weiter untersucht, in der Absicht, es, wenn angängig, in ein Phenyltolylorthofuchson überzuführen (vergl. S. 33). Zu diesem Zwecke wurde zunächst das Dikaliumsalz der entsprechenden o-Oxysäure hergestellt nach der Vorschrift, die H. v. Liebig[1] für die Herstellung des entsprechenden Salzes aus seinem eben erwähnten Lacton gegeben hat.

Dikaliumsalz

der 2-Oxy-4′-methyl-triphenylessigsäure,



5 g Lacton wurden in einer Lösung von 7 g Ätzkali in 70 g Äthylalkohol von 92 Gewichtsprozent unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Da sich das Salz beim Erkalten in diesem Falle nicht ausscheidet, setzt man bis zur Trübung wässerige analytische Kalilauge (etwa 35 %-ig) hinzu. Nach einiger Zeit krystallisiert das Salz fast quantitativ in weißen, schimmernden Blättchen aus. Es wurde stark abgesaugt, mit sehr wenig Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Zur Ermittlung des Krystallwassers wurde eine Probe des lufttrockenen Salzes bei 110° bis zur Ge-

[1] Ann. **360,** 209 [1908].

wichtskonstanz erhitzt. Es färbte sich hierbei etwas gelblich.

0,2435 g Salz verloren
0,0362 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_3K_2 + 4\,aq$:
14,87 % Wasser	15,44 % Wasser.

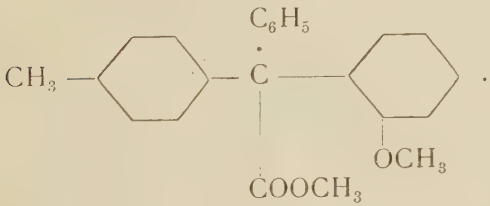
Analyse des wasserfreien Salzes :

0,1815 g Substanz gaben
0,0820 g Kaliumsulfat.

Gefunden :		Berechnet für $C_{21}H_{16}O_3K_2$:
20,29 %	K	19,86 %

Hiernach liegt ein Dikaliumsalz vor. Es ist leicht löslich in Wasser.

2-Methoxy-4′-methyl-triphenylessigsäure-methylester,



Das obige Kaliumsalz läßt sich leicht in die entsprechende Dimethylverbindung überführen, analog dem Dikaliumsalz H. v. Liebigs [1]:

[1] Ann. **360,** 221 [1908].

2 g 2-oxy-4′-methyltriphenylessigsaures Kalium wurden mit 10 g Wasser und 12 g 33 %-iger Kalilauge auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Zu diesem trüben Gemisch wurden allmählich 6 g Dimethylsulfat hinzugegeben und zwar vorsichtig, da die eintretende Reaktion sehr stürmisch stattfinden kann. Ist alles Dimethylsulfat eingetragen und die Einwirkung beendet, so wird noch weiter erwärmt, bis der entstandene Methylalkohol fortgekocht ist. Der gebildete Ester scheidet sich anfänglich ölig aus, erstarrt aber bald, wenn die alkoholische Lösung dekantiert und der Rückstand mit kaltem Wasser übergossen wird. Er krystallisiert aus wässrigem Methylalkohol in weißen Prismen, die nach vorherigem Erweichen bei 130°–131° schmelzen. Die Ausbeute an krystallisiertem Ester betrug 1,2 g. Er ist leicht löslich in kaltem Benzol, ziemlich leicht in siedendem Äthylalkohol (92 Gewichtsprozent) oder Methylalkohol, weniger löslich in kochendem Ligroin. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit tief bräunlich-roter Farbe unter Abspaltung von Kohlenoxyd.

Zur Analyse wurde die Verbindung bei 70° getrocknet.

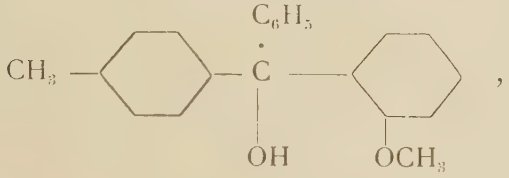
0,1789 g Substanz gaben
0,5220 g Kohlendioxyd und
0,1050 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{23}H_{22}O_3$:
79,58 %	C	79,77 %
6,52 %	H	6,36 %

Der Analyse zufolge liegt der gesuchte Ätherester

vor. Er ist, wie zu erwarten, in verdünnter, kalter Kalilauge unlöslich.

Nun wurde versucht, den Ester zu verseifen, um zu der entsprechenden Äthersäure zu gelangen, die dann durch Kohlenoxydabspaltung in das Methoxycarbinol,



übergeführt werden sollte.

Die Verseifung des Esters bot indessen sehr große Schwierigkeiten.

Bei 15-stündigem Kochen mit analytischer Kalilauge blieb der Ester fast völlig unverändert. Eine Probe der abfiltrierten alkalischen Lösung gab mit überschüssiger Salzsäure keinen Niederschlag.

Es wurde sodann 1 g Ester mit 10 %-iger alkoholischer Kalilauge 8 Stunden lang gekocht oder 3 Stunden lang im Rohr auf 125° erhitzt, gleichfalls ohne den gewünschten Erfolg. Diese Schwierigkeit war nicht überraschend, sie ist beim Triphenylessigsäuremethylester bereits von verschiedenen Seiten beobachtet worden. J. Gyr[1] z. B. konnte den Triphenylessigsäuremethylester stundenlang mit normaler alkoholischer Kalilauge kochen, ohne daß eine Verseifung eintrat. Ähnliches beobachteten Bistrzycki und Bodmann[2] beim o,p'-Diäthoxytriphenylessigsäureäthylester. Schmid-

[1] Ber. **41**, 4318 [1908].
[2] Bodmann, Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz), 1908, S. 35.

lin und Hodgson [1] geben zwar an, daß Triphenylessigsäureäthylester erst beim 5-stündigen Kochen mit konzentrierter Kalilauge zum größten Teil in Lösung ging, doch haben sie anscheinend das Verseifungsprodukt (die Säure) nicht isoliert.

Bei diesem Stande der Dinge wurde nun versucht, nicht die Carboxylgruppe, sondern nur das Phenolhydroxyl zu inaktivieren (d. h. ihm die Neigung zur Rückbildung des Lactons zu nehmen), indem das Dikaliumsalz der Phenolsäure einer Benzoylierung nach dem Verfahren von Schotten und Baumann unterworfen wurde. Zu diesem Zwecke wurde 1 g fein gepulvertes Kaliumsalz mit 12 ccm 10 %-iger Kalilauge versetzt. Das Salz blieb in Suspension. In kleinen Mengen wurden nun 2,2 g Benzoylchlorid unter Umschütteln zugegeben. Durch Kühlung wurde dafür gesorgt, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über ungefähr 45° stieg. Nach dem Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid wurde von einem ungelöst gebliebenen Niederschlag abfiltriert. Derselbe wurde in Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt, wodurch ein weißer, flockiger Körper ausfiel, der, nachdem er auf porösem Porzellan getrocknet war, sich durch den Schmelzpunkt als 2-Oxy-4′-methyltriphenylessigsäurelacton erwies. Offenbar war also ein Teil des ungelösten Kaliumsalzes durch das Benzoylchlorid überhaupt nicht angegriffen worden.

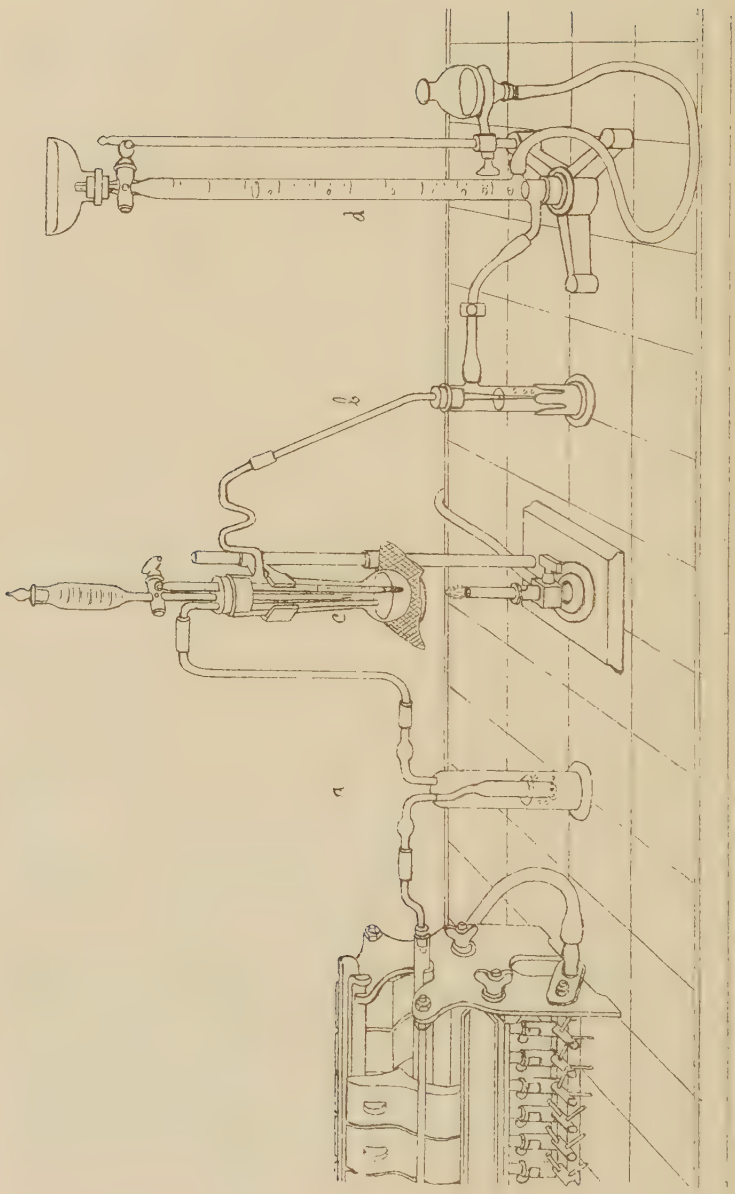
Das alkalische Filtrat wurde mit Salzsäure versetzt, wodurch ein weißer Niederschlag vom Schmelzpunkt 123° entstand. Dieser Niederschlag bestand hauptsächlich aus Benzoesäure.

[1] Ber. **41**, 444 [1908].

In der Meinung, daß das Mißlingen dieses Versuches der verhältnismäßigen Schwerlöslichkeit des Kaliumsalzes in 10 %-iger Kalilauge zuzuschreiben wäre, wurde er jetzt mit dem Natriumsalz wiederholt, welches sich in 10 %-iger Natronlauge etwas mehr löst. Das *Natriumsalz* wurde aus dem Lacton durch Behandlung mit 10 %-iger alkoholischer Natronlauge genau so dargestellt wie das Kaliumsalz (siehe S. 24). 1 g Natriumsalz wurde unter Verwendung von 20 g 10 %-iger Natronlauge und 4,3 g Benzoylchlorid ebenso zu benzoylieren versucht wie das Kaliumsalz. Es löste sich größtenteils in der Lauge ; doch gelang es auch hier nicht, die gesuchte benzoylierte Säure zu fassen.

Quantitative Kohlenoxydabspaltung aus 2-Oxy-4′-methoxy-triphenylessigsäure-methylester.

Nach früheren, im hiesigen Laboratorium gesammelten Erfahrungen unterliegen zwar auch die Ester der Triphenylessigsäure und ihrer Substitutionsprodukte bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure einer Kohlenoxydabspaltung ; allein die Reaktion geht nicht so leicht wie mit den freien Säuren vor sich, sondern, so weit bisher festgestellt, erst bei höherer Temperatur. Der oben erwähnte Äthylester der Diäthoxysäure von Bistrzycki und Bodmann spaltet z. B. Kohlenoxyd erst bei ungefähr 100° ab, d. h. bei einer Temperatur, bei welcher gleichzeitig eine Sulfonierung eintritt. Die schwefelsaure Lösung liefert daher beim Eingießen in Wasser leider kein Carbinol, Im vorliegenden Falle war die Durchführung dieser Reaktion insofern aussichtsreicher, als schon beim Übergießen des Esters mit kalter, konzentrierter



Schwefelsäure eine lebhafte Entwicklung von Kohlenoxyd eintrat. Ihr Betrag wurde zunächst quantitativ festgestellt.

In einem Rundkölbchen von besonderer Form, an welches ein mehrfach gebogenes Ableitungsröhrchen angeschmolzen ist, wird eine abgewogene Menge Ester gebracht. Das Kölbchen, dessen Hals nach oben ziemlich erweitert ist, wird durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen geschlossen, der ein bis nahe an den Boden des Kölbchens reichendes Gaszuleitungsrohr, einen Hahntrichter mit konzentrierter Schwefelsäure und ein Thermometer trägt. An das Kölbchen wird zunächst ein Gefäß mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung, dann ein Schiff'sches Azotometer[1] dicht angefügt. Nachdem die Luft aus dem ganzen Apparat mittels eines getrockneten Kohlendioxydstromes (entwickelt durch Erwärmen von Natriumbikarbonat) verdrängt worden ist, läßt man ungefähr 25 ccm reine, konzentrierte Schwefelsäure (von etwa 94 %) auf die Substanz fließen. Es findet *schon in der Kälte* eine lebhafte Kohlenoxydentwicklung statt, wobei sich der Ester mit bräunlich-roter Farbe löst. Die Temperatur wurde allmählich bis 60° gesteigert.

Zur Bestimmung der nie fehlenden beigemengten Luftmenge wurde das Gas in ammoniakalische Kupferchlorürlösung übergedrückt, die es bis auf einen Rest von 1,8 ccm absorbierte. Dieser Rest ist als Stickstoff zu betrachten, dessen Volum einer Luftmenge von 2,2 ccm entspricht, die von dem ursprünglichen Volumen (18,2 ccm) in Abzug gebracht wurde.

[1] Ber. **13,** 885 [1900].

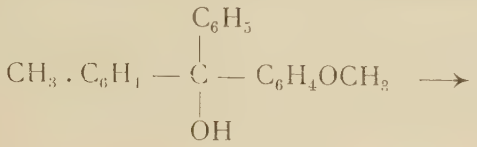
0,2334 g Substanz gaben
16,0 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
15° und 699 mm Barometerstand.

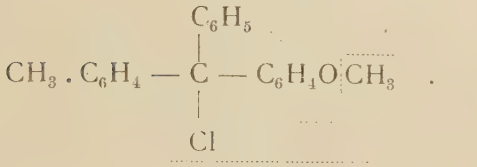
Gefunden :		Berechnet für $C_{23}H_{22}O_3 - CO$:
7,40 %	CO	8,09 %

Wie man sieht, geht die Kohlenoxydabspaltung so gut wie quantitativ vor sich. Die schwefelsaure Lösung gab, in Wasser gegossen, *keinen* Niederschlag des Carbinols; es war also offenbar schon bei 60° wieder eine Sulfonierung eingetreten. —

Um das Carbinol womöglich doch zu fassen, wurde der Versuch in etwas größerem Maßstabe bei Zimmertemperatur wiederholt. 1 g Ester wurde in 10 ccm kalter, konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 2 Stunden lang sich selbst überlassen. Die Lösung, die keine Gasentwicklung mehr erkennen ließ, lieferte, in Wasser gegossen, einen weißen Niederschlag, der aus Methylalkohol krystallisiert wurde. Dabei wurden mikroskopische Krystallwärzchen erhalten, deren unscharfer Schmelzpunkt (137°–145°) sie als noch nicht rein erkennen ließ. Leider war die Ausbeute so gering, daß auf ein eingehenderes Studium dieses Carbinols vorläufig verzichtet werden mußte, insbesondere auf seine Umwandlung in ein Orthochinoid. Diese war in der Weise geplant, daß das Carbinol zunächst in ein Chlorid verwandelt werden sollte, das beim Erhitzen

höchst wahrscheinlich unter Abspaltung von Methylchlorid [1] in das gesuchte Chinoid übergegangen wäre:

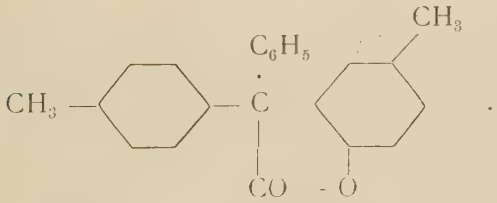




Die kleine, zur Verfügung stehende Menge des Carbinols gestattete nur die Feststellung, daß es in ätherischer Lösung beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in das Chlorid übergeht, reichte aber nicht zur näheren Charakterisierung desselben hin.

Kondensation von Phenyl-p-kresyl-bromessigsäurelacton mit Toluol:

2-Oxy-5,4′-dimethyl-triphenylessigsäurelacton,



Die Kondensation des Kresylbromlactons (4 g) mit

[1] Bistrzycki und Herbst: Ber. **36**, 2333 [1903].

Toluol (etwa 20 ccm) wurde unter Verwendung von Zinntetrachlorid (4 ccm) ganz so wie die des o-Oxydiphenylchloressigsäurelactons (S. 20-21) vorgenommen. Die Reaktion verläuft anfänglich sehr heftig. Nachdem das Gemisch zwei Stunden im Sieden gehalten worden war, wurde es abgekühlt und in der bereits geschilderten Weise weiterverarbeitet. Nach der Verdunstung des Toluols blieb eine krystallinische, bräunlich gefärbte Masse, die aus Alkohol in vierseitigen Prismen umkrystallisiert wurde. Falls die Farbe des Verdunstungsrückstandes sehr dunkel ist, empfiehlt es sich, die alkoholische Lösung durch Kochen mit Tierkohle zu entfärben. Das umkrystallisierte Lacton schmilzt bei 148°–149°.

Analyse der zweimal umkrystallisierten und bei 80° getrockneten Verbindung:

0,1968 g Substanz gaben
0,6085 g Kohlendioxyd und
0,0947 g Wasser.

Gefunden:		Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2$:
84,33 %	C	84,08 %
5,35 %	H	5,73 %

Diese Zahlen stimmen auf das erwartete 2-Oxy-5,4′-dimethyl-triphenylessigsäurelacton, über dessen Konstitution seiner Entstehungsweise nach kein Zweifel obwalten kann. Es ist leicht löslich in kaltem Benzol, ziemlich löslich in siedendem Alkohol oder Ligroin. Aus diesem läßt es sich in farblosen, vierseitigen Prismen krystallisiert erhalten. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure ist es nur wenig und ohne Färbung löslich.

2-oxy-5,4′-methyltriphenyl-essigsaures Kalium.

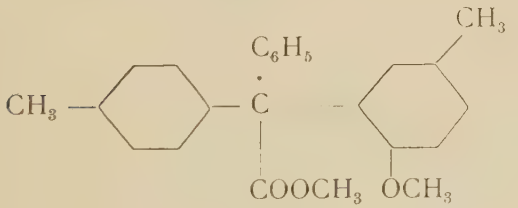
Die Überführung des Lactons in das Dikaliumsalz der entsprechenden o-Oxysäure erfolgte in der S. 24 schon beschriebenen Weise. Das Salz krystallisiert in weißen, dünnen Blättchen. Zur Analyse wurde es stark abgesaugt, mit sehr wenig Wasser auf dem Filter ausgewaschen und bei 110° getrocknet.

0,1954 g Substanz gaben
0,0829 g Kaliumsulfat.

Gefunden :		Berechnet für $C_{22}H_{18}O_3K_2$:
19,05 %	K	19,18 %

Auch von diesem Kaliumsalz wurde eine Benzoylierung vorgenommen (vergl. S. 28), jedoch leider auch hier ohne befriedigendes Resultat.

2-Methoxy-5,4′-dimethyl-triphenylessigsäure-methylester,



Die Darstellung erfolgte analog der des S. 25-26 beschriebenen Esters mittels 33 %-iger Kalilauge und Dimethylsulfat. Auch hier entstand ein gelbliches Öl, welches beim Übergießen mit kaltem Wasser zu einer

krystallinischen Masse erstarrte. Sie wurde aus Methylalkohol unter Zusatz von Wasser krystallisiert und hierbei in mikroskopischen Täfelchen oder flachen Prismen erhalten, die nach vorherigem Erweichen bei 127° bis 128° schmelzen. Sie sind leicht löslich in kaltem Benzol, ziemlich löslich in kochendem Ligroin oder kaltem Äther.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 70° getrocknet.

0,1821 g gaben
0,5325 g Kohlendioxyd und
0,1084 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{24}H_{24}O_3$:
79,75 %	C	80,00 %
6,62 %	H	6,67 %

Auch mit diesem Ester wurden die S. 27–28 beschriebenen Verseifungsversuche gemacht, jedoch auch hier mit negativem Erfolge.

Die quantitative Abspaltung von Kohlenoxyd aus dem Ester wurde in der S. 31 geschilderten Weise vorgenommen, wobei jedoch zur Beendigung der Gasentwicklung bis auf 120° erhitzt werden mußte. Die Entwickelung von Kohlenoxyd begann bei 25° und war am stärksten zwischen 60° und 80°.

0,2130 g Substanz gaben nach Abzug der beigemengten Luft
10,4 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
16° und 718 mm Barometerstand.

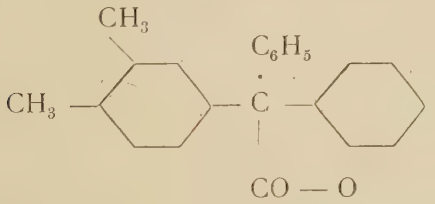
Gefunden :		Berechnet für $C_{24}H_{24}O_3 - CO$:
5,39 %	CO	7,78 %

Die erhitzte schwefelsaure Lösung lieferte beim Eingießen in Wasser keinen Niederschlag.

Es ist bemerkenswert, daß in diesem Falle die Reaktion weniger quantitativ verläuft als im vorhergehenden. Sehr wahrscheinlich tritt bei der notwendigen höheren Temperatur schon Sulfonierung ein, bevor die Abspaltung des Kohlenoxydes beendet ist. Die sulfonierten Moleküle der Carbonsäure scheinen dann aber der Kohlenoxydentziehung nicht mehr zu unterliegen.

Kondensation von o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton mit o-Xylol :

2-Oxy-3′,4′-dimethyl-triphenylessigsäurelacton,



Diese Reaktion wurde ganz analog den vorher beschriebenen Kondensationen ausgeführt unter Verwendung von 4 g Bromlacton, 2,2 g o-Xylol und 4 ccm Zinntetrachlorid. Als Lösungsmittel diente Benzol [1]

[1] Um festzustellen, ob nicht etwa auch Benzol selbst mit dem Bromlacton reagiert, wurde der Versuch unter Fortlassung des o-Xylols wiederholt. Beim Verdunsten des Benzols wurde ein

(ungefähr 20 ccm). Auch hier war die Ausbeute recht befriedigend; sie wäre vielleicht noch besser gewesen, wenn man als Lösungsmittel o-Xylol verwendet hätte, wovon aber wegen seines verhältnismäßig hohen Preises abgesehen wurde. Nach dem Verdunsten des Benzols blieb ein gelbbraunes Öl zurück, das durch Verreiben mit absolutem Alkohol krystallinisch wurde. Die Substanz krystallisiert aus verdünntem Äthylalkohol in mikroskopischen, meist zu Aggregaten vereinigten Prismen, die bei 87° schmelzen. Sie sind leicht löslich in kaltem Benzol oder in siedendem Äthylalkohol, ziemlich löslich auch in kaltem Ligroin, aus welchem sie in Aggregaten von farblosen, mikroskopischen, länglichen, meist sechsseitigen Täfelchen krystallisieren.

Analyse des im Vakuum getrockneten Körpers:

0,1854 g Substanz gaben
0,5697 g Kohlendioxyd und
0,0941 g Wasser.

Gefunden:		Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2$:
83,81 %	C	84,08 %
5,64 %	H	5,73 %

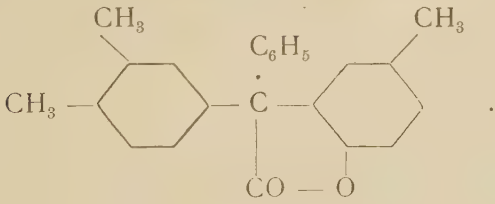
Die in der Formel der Überschrift angegebene Stellung der beiden Methylgruppen darf, obschon nicht

krystallinischer Rückstand erhalten, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin als das Chlorlacton erwies. Smp. 53 1/2—55°. Analyse: 0,1914 g Substanz gaben 0,1139 g AgCl. Berechnet für $C_{14}H_9O_2Cl$: 14,51 % Chlor. Gefunden 14,71 % Chlor. Das Bromlacton war also, ohne sich mit dem Benzol zu kondensieren, unter der Einwirkung des Zinntetrachlorids in das Chlorlacton übergegangen (vergl. Köhnlein: Ann. **225**, 182 [1884]).

speziell bewiesen, als sicher gelten. Ein Eingriff des Lactonrestes in eine der beiden Orthostellungen zu den Methylgruppen erscheint ausgeschlossen, da er ein benachbartes Trisubstitutionsprodukt liefern würde, was erfahrungsgemäß nicht leicht vorkommt.

Kondensation von Phenyl-p-kresyl-bromessigsäurelacton mit o-Xylol:

2-Oxy-5,3′,4′-trimethyl-triphenylessigsäurelacton,



Zur Verwendung kamen 3 g Bromlacton, 1,1 g o-Xylol und 3,5 ccm Zinntetrachlorid. Nachdem das Benzol verdunstet war, hinterblieb eine fast weiße, krystallinische Masse, welche aus mäßig konzentriertem Äthylalkohol umkrystallisiert wurde. Die kurzen, meist sechsseitigen Prismen zeigen den Schmelzpunkt 127°–128° nach vorherigem Erweichen. Sie sind in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich, verhältnismäßig leicht in kaltem Benzol und in siedendem Ligroin. Beim Anwärmen löst sich das Lacton in konzentrierter Schwefelsäure schwer, mit rotvioletter Farbe.

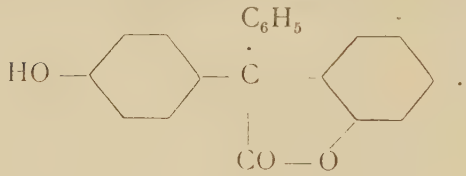
Analyse der bei 80° getrockneten Verbindung:

0,1828 g Substanz gaben
0,5629 g Kohlendioxyd und
0,1024 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{23}H_{20}O_2$:
83,98 %	C	84,15 %
6,23 %	H	6,10 %

Kondensation von o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton mit Phenol:

2,4'-Dioxytriphenylessigsäurelacton,



Nachdem aus den vorstehend beschriebenen Versuchen die Kondensationsfähigkeit des Bromlactons mit aromatischen Kohlenwasserstoffen erwiesen war, wandte sich die Arbeit der Feststellung zu, ob dasselbe sich unter der Vermittelung von Zinntetrachlorid auch mit *Phenolen* vereinigen ließe. Daß *Phenoläther* mit den entsprechenden Chlorlactonen reagieren, hatten ja, wie erwähnt, bereits Bistrzycki und Bodmann festgestellt. Das von ihnen verwendete Aluminiumchlorid ist bekanntlich für Phenolkondensationen nicht geeignet, das Zinntetrachlorid dagegen erwies sich auch hier, wie in so vielen analogen Fällen, als recht brauchbar.

Zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 4 g o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton und 2,4 g Phenol in ungefähr 25 ccm Benzol wurden durch das Kühlrohr 4,5 ccm Zinntetrachlorid hinzugegeben. Die anfangs ganz helle Lösung färbte sich nur wenig dunkel, während eine starke Reaktion stattfand. Nachdem die

Flüssigkeit 2 Stunden im Sieden gehalten worden war, ließ man sie erkalten und schüttelte sie im Scheidetrichter mit stark verdünnter Salzsäure durch, um das Zinntetrachlorid zu entfernen. Das Lacton blieb in der Benzolschicht, welche mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet wurde. Beim Verdunsten des Benzols wurde eine fast weiße, harte Kruste erhalten. Aus Benzol und Ligroin krystallisiert, bildet sie warzenförmige Aggregate von kurzen, flachen Prismen, die bei 138°–139° nach vorherigem Erweichen schmelzen. Die Verbindung ist in der Kälte leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol oder in Eisessig, woraus sie bei Zusatz von Wasser in farblosen, mikroskopischen, sehr dünnen Täfelchen krystallisiert. In kochendem Ligroin ist sie sehr schwer löslich. Sie wird von verdünnter Sodalösung bei Zimmertemperatur nicht aufgenommen, wohl aber von kalter, verdünnter Natron- oder Kalilauge.

Die Analysensubstanz wurde bei 80° getrocknet.

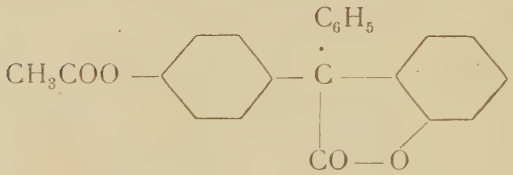
0,1997 g Substanz gaben
0,5812 g Kohlendioxyd und
0,0852 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3$:
79,38 %	C	79,48 %
4,74 %	H	4,63 %

Zusammensetzung und Verhalten der Substanz sprechen dafür, daß das gewünschte Phenolderivat vorliegt (Formel in der Überschrift). Die Annahme des Phenolhydroxyls in Parastellung entspricht der allge-

meinen Erfahrung. Um die Anwesenheit dieses Hydroxyls speziell nachzuweisen, wurde die Verbindung acetyliert.

2-Oxy-4'-acetoxy-triphenylessigsäurelacton,



2,4'-Dioxytriphenyl-essigsäurelacton wurde in der üblichen Weise [1] acetyliert, indem 1 g des Lactons und 1 g entwässertes Natriumacetat mit so viel Essigsäureanhydrid versetzt wurden, daß ein dünner Brei entstand, der unter Schütteln auf dem Drahtnetz einige Minuten lang zum Sieden erhitzt wurde. Ließ man hierauf das erkaltete Reaktionsgemisch mit Wasser übergossen stehen, so wurde das anfangs ausgeschiedene Öl ganz fest und krystallisierte aus Eisessig bei Zusatz von Wasser in vielfach zu Büscheln vereinigten Prismen vom Schmelzpunkt 144°–145°. Diese wurden zur Analyse bei 100° getrocknet.

0,1895 g Substanz gaben
0,5316 g Kohlendioxyd und
0,0826 g Wasser.

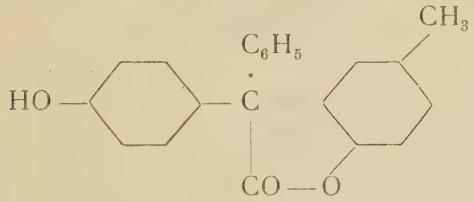
Gefunden :		Berechnet für $C_{22}H_{16}O_4$:
76,51 %	C	76,74 %
4,84 %	H	4,65 %

[1] Liebermann und Hörmann: Ber. **11**, 1619 [1878].

Das Acetyllacton ist in der Kälte ziemlich leicht löslich in Benzol, in der Hitze auch leicht in Eisessig, sowie ziemlich leicht in Äthylalkohol, sehr schwer in kochendem Ligroin. Es löst sich in konzentrierter, kalter Schwefelsäure ohne Färbung auf.

Kondensation von Phenyl-p-kresylbromessigsäurelacton mit Phenol:

2,4′-Dioxy-5-methyl-triphenylessigsäurelacton,



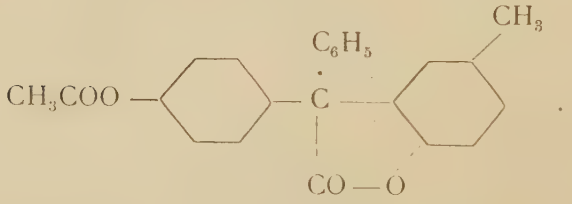
Ganz ebenso wie das S. 40 genannte Bromlacton läßt sich auch das Phenyl-p-Kresylbromessigsäurelacton mit Phenol kondensieren. Beim Verdunsten der Benzollösung blieb ein gelbliches Öl, welches, mit Ligroin verrieben, fest wurde. Die Substanz wurde durch Umkrystallisieren in zu dichten Aggregaten vereinigten, flachen, mikroskopischen Prismen vom Schmelzpunkt 137°–138° erhalten. Der Körper ist leicht löslich in kaltem Alkohol sowie in heißem Eisessig, woraus er durch Zusatz von Wasser in zu Büscheln vereinigten, mikroskopischen, flachen Prismen krystallisiert. Er ist sehr schwer löslich in kochendem Ligroin, jedoch daraus in mikroskopischen Wärzchen krystallisierbar. Von verdünnter, kalter Kalilauge wird er leicht gelöst. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 2,5 g bei Verwendung von 4 g des Bromlactons.

Analyse der bei 80° getrockneten Verbindung:

0,1856 g Substanz gaben
0,5410 g Kohlendioxyd und
0,0877 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für :
79,50 %	C	79,75 %
5,25 %	H	5,06 %

2-Oxy-5-methyl-4'-acetoxy-triphenylessigsäure-lacton,



Das 2,4'-Dioxy-5-Methyltriphenylessigsäurelacton wurde in der S. 42 beschriebenen Weise acetyliert. Es resultierte ein weißes Produkt, welches aus Eisessig und Wasser in oft sternartig angeordneten, mikroskopischen Prismen krystallisiert, die bei 137° nach vorherigem Erweichen schmelzen.

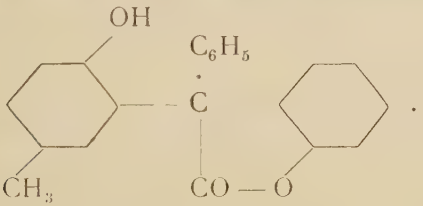
0,1797 g Substanz gaben
0,5067 g Kohlendioxyd und
0,0844 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{23}H_{18}O_4$:
76,90 %	C	77,10 %
5,22 %	H	5,03 %

Dieses Acetylprodukt ist leicht löslich in siedendem Alkohol sowie in heißem Eisessig oder kaltem Benzol, ziemlich leicht in kochendem Ligroin.

Kondensation von o-Oxydiphenyl-bromessigsäurelacton mit p-Kresol:

2-2′-Dioxy-5′-methyl-triphenylessigsäurelacton,



Das Kondensationsgemisch bestand in diesem Falle aus 4 g o-Oxydiphenyl-bromessigsäurelacton, 1,5 g p-Kresol, 25 ccm Benzol und 5 ccm Zinntetrachlorid. Nach dem Eintritt der stürmischen Reaktion wurde noch 2 Stunden gekocht. Aus der verdunstenden, mit Calciumchlorid getrockneten Benzolschicht schied sich das Kondensationsprodukt als krystallinisches, weißes Pulver ab. Es krystallisiert aus mäßig verdünntem Alkohol in kugligen Kryställchen, die bei 204° nach vorherigem Erweichen schmelzen. Sie sind ziemlich leicht löslich in kochendem Eisessig, ziemlich schwer in siedendem Benzol, fast unlöslich in siedendem Ligroin.

Die Analyse der bei 80° getrockneten Verbindung führte zu folgenden Zahlen:

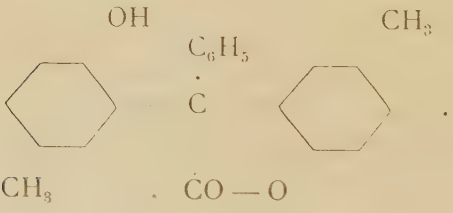
0,1802 g Substanz gaben
0,5258 g Kohlendioxyd und
0,0864 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{21}H_{16}O_3$:
79,58 %	C	79,75 %
5,33 %	H	5,06 %

Der vorliegende p-Kresolabkömmling unterscheidet sich insofern vom analogen Phenolkörper, als in ihm der Eingriff des Lactonrestes in die Orthostellung zum Phenolhydroxyl erfolgt ist, da ja die Parastellung besetzt ist. Diese Orthostellung ist zwar nicht streng bewiesen, steht jedoch aller Analogie nach außer Frage.

Kondensation von Phenyl-p-kresylbromessigsäurelacton mit p-Kresol:

2-2′-Dioxy-5-5′-dimethyl-triphenylessigsäurelacton,



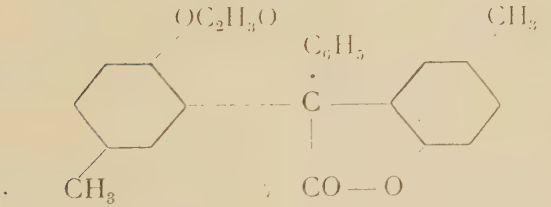
Die Darstellung dieses Körpers entsprach der des vorstehend beschriebenen. Auch hier geht die Reaktion auffallend stürmisch vor sich, so daß das Zinntetrachlorid zweckmäßig in kleinen Anteilen zugesetzt wird. Nach dem Verdunsten des Benzols blieb eine weiße, feste Masse zurück, welche aus Äthylalkohol von 92 Gewichtsprozent krystallisiert wurde. So entstanden mikroskopische, oft zu Doppelbüscheln vereinigte Prismen, die nach vorherigem Sintern bei 227°–228° schmolzen.

Das Lacton ist in der Siedehitze leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Benzol oder Chloroform, sehr schwer in Ligroin. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 2,5 g aus 4 g Phenyl-p-Kresyl-bromessigsäurelacton.

0,1888 g Substanz gaben
0,5519 g Kohlendioxyd und
0,0939 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{22}H_{18}O_3$:
79,72 %	C	80,00 %
5,53 %	H	5,46 %

5,5′-Dimethyl-2′-acetoxy-2-oxytriphenylessigsäurelacton,



Zum Nachweis der Hydroxylgruppe wurde das obige Lacton acetyliert und zwar in der S. 42 bereits angegebenen Weise. Das mit Wasser ausgefällte und bei einigem Stehen erstarrte Rohprodukt wurde aus Eisessig unter Zusatz von Wasser krystallisiert. So wurden mikroskopische, prismatische, oft zu eigentümlichen Zwillingen vereinigte Krystalle erhalten, die nach vorherigem Erweichen bei 142° schmolzen. Sie sind leicht löslich in kochendem Ligroin, aus dem sie beim Erkalten in mit der Lupe erkennbaren Prismen krystalli-

sieren, ziemlich leicht auch in siedendem Alkohol ; aus letzterem krystallisiert die Verbindung in kleinen Prismen oder Täfelchen, die gleichfalls öfters Zwillingsbildung aufweisen.

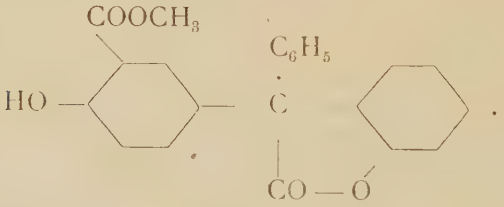
Zur Analyse wurde der Körper bei 100° getrocknet.

0,1914 g Substanz gaben
0,5413 g Kohlendioxyd und
0,0956 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{24}H_{20}O_4$:
77,13 %	C	77,42 %
5,55 %	H	5,37 %

Kondensation von 2-Oxydiphenyl-halogenessigsäurelacton mit Salicylsäuremethylester :

2,4′-Dioxy-triphenylessigsäurelacton-3′-carbonsäuremethylester,



In Anschluß an die geschilderten Kondensationen mit Phenol und seinem p-Homologen wurde nun versucht, die Reaktion auf eine Phenolcarbonsäure zu übertragen, nämlich auf die Salicylsäure, die in Form ihres Methylesters angewandt wurde. Das Reaktionsgemisch bestand aus 3 g o-Oxydiphenylchloressigsäure-

lacton, 1,2 g Salicylsäuremethylester, 20 ccm Benzol und 3 ccm Zinntetrachlorid; die Kochdauer betrug 3 Stunden. Beim Verdunsten des Benzols blieb ein gelbes Öl zurück, das, mit einigen Tropfen Ligroin verrieben, zu einer festen Masse erstarrte. Die Substanz wurde aus Ligroin in schiefwinkligen Täfelchen erhalten, die den Schmelzpunkt 133 ½°–134 ½° aufwiesen. Sie sind leicht löslich in kaltem Benzol, ziemlich leicht in kochendem Eisessig oder Äthylalkohol, ziemlich schwer in siedendem Ligroin.

Zur Analyse wurde der Körper bei 80° getrocknet.

0,1744 g Substanz gaben
0,4664 g Kohlendioxyd und
0,0703 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{22}H_{16}O_5$:
72,94 %	C	73,34 %
4,48 %	H	4,44 %

Die Analyse deutet auf den Eintritt der gewünschten Reaktion hin.

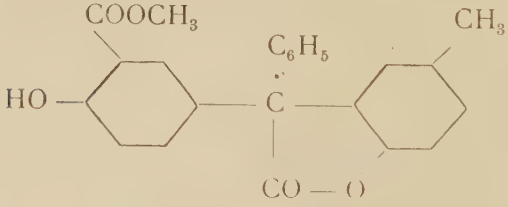
Ein analoger Versuch wurde mit 3 g o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton und 1,6 g Salicylsäuremethylester gemacht und führte auch zu einem guten Resultat. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug hierbei 2,3 g.

Bemerkenswert ist das Verhalten dieses Lactons gegen Alkali. Es löst sich beim Schütteln mit stark verdünnter Kalilauge von Zimmertemperatur nur allmählich und unvollkommen, wahrscheinlich unter Sprengung des Lactonringes, da die klar filtrierte Lösung beim Ansäuern mit Salzsäure einen flockigen Niederschlag gibt, der in kaltem, verdünntem Ammoniak-

wasser leicht löslich ist, also Säurecharakter besitzt. Man könnte erwarten, daß die Verbindung wegen der Anwesenheit des Phenolhydraxyls, von verdünnten Ätzkalilaugen sofort und leicht aufgenommen würde, doch sind ähnliche Fälle von Schwerlöslichkeit oder sogar Unlöslichkeit gewisser Phenole (Kryptophenole [1]) in Ätzalkalilaugen mehrfach bekannt; z. B. ist das S. 11 erwähnte p-Oxytetraphenylmethan von Baeyer und Villiger in verdünnter Kalilauge kaum löslich, bildet aber doch ein Kaliumsalz, wenn es in ätherischer Lösung mit Kalilauge versetzt wird [2] (ähnlich auch ein Natriumsalz [3]).

Kondensation von Phenyl-p-kresyl-bromessigsäurelacton mit Salicylsäuremethylester:

2,4′-Dioxy-5-methyl-triphenylessigsäurelacton-3′-carbonsäuremethylester,



Die Ausführung der Kondensation war die gleiche wie im vorigen Falle. Es wurden verwandt: 3 g Phenyl-p-kresyl-bromessigsäurelacton, 1,3 g Salicylsäuremethylester und 3 ccm Zinntetrachlorid. Das Öl,

[1] Vergl. Auwers: Ber. **39,** 3167 [1906].
[2] Ber. **35,** 3018 [1902]
[3] Bistrzycki und Gyr, Ber. **37,** 660 [1904].

welches nach dem Verdunsten des Benzols zurückblieb, ging durch Reiben mit verdünntem Alkohol in ein festes, weißes Produkt über, das aus Methylalkohol bei Zusatz von wenig Wasser krystallisiert wurde. So wurden farblose Prismen erhalten, die nach vorherigem Erweichen bei 176°–177° schmolzen. Zur Analyse wurden sie bei 80° getrocknet.

0,1770 g Substanz gaben
0,4776 g Kohlendioxyd und
0,0791 g Wasser.

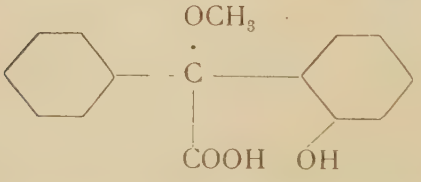
Gefunden :		Berechnet für $C_{23}H_{18}O_5$:
73,59 %	C	73,80 %
4,97 %	H	4,81 %

Die Verbindung ist leicht löslich in kaltem Benzol oder warmem Eisessig, schwer in siedendem Ligroin. Auch löst sie sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure ohne Färbung auf. Diese Lösung wird beim Anwärmen violett-rötlich, bei steigender Temperatur dunkler. Konzentrierte, kalte Natronlauge löst das Lacton klar auf. Der beim Ansäuern der alkalischen Lösung entstehende Niederschlag löst sich in kalter, verdünnter Sodalösung, ist also eine Säure.

Zum Schluß mögen einige Versuche erwähnt werden, die gelegentlich angestellt wurden. Sie beziehen sich nicht auf den Ersatz des Chlor- oder Bromatoms im Oxydiphenylhalogenessigsäurelacton durch Arylreste, sondern durch andere Radikale, nämlich die Methoxyl-

und Acetoxygruppe. Schon Bistrzycki und Flatau[1] hatten gezeigt, daß das Bromatom außerordentlich leicht durch die Äthoxygruppe ausgetauscht werden kann, nämlich schon beim kurzen Kochen mit Alkohol von etwa 70 Gewichtsprozent. Die analoge Reaktion unter Verwendung von Methylalkohol gab auffallenderweise bisher keine befriedigenden Resultate. Sie läßt sich dagegen leicht durchführen, wenn man an Stelle von Methylalkohol methylalkoholische Kalilauge anwendet.

2-Oxydiphenyl-methoxyessigsäure,



4 g o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton wurden mit 25 ccm 10 %-iger methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade erhitzt. Nach einigen Minuten erstarrt fast die ganze Masse zu einem dicken Brei. Dieser wurde auf porösen Ton gestrichen, das so erhaltene weiße Pulver (ein Kaliumsalz) in Wasser gelöst und die Lösung mit verdünnter Salzsäure schwach übersättigt. Das ausfallende Produkt erwies sich durch seine Löslichkeit in kalter, verdünnter Natriumbicarbonatlösung als eine Säure. Ihr Natriumsalz ist in gesättigter Bicarbonatlösung schwer löslich.

Aus Benzol krystallisiert die Säure in feinen, mikroskopischen Nadeln, die unter Zersetzung (Wasserab-

[1] Ber. **30,** 128 [1897].

spaltung) bei 121° nach kurz vorhergehender Sinterung schmelzen.

Zur Analyse wurde sie bei 60° getrocknet.

0,1571 g Substanz gaben
0,4048 g Kohlendioxyd und
0,0791 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{15}H_{14}O_4$:
70,27 %	C	69,77 %
5,59 %	H	5,43 %

Der etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt ließ vermuten, daß sich die Analysensubstanz beim Krystallisieren aus *siedendem* Benzol oder beim Trocknen teilweise lactonisiert hätte. In der Tat wurde sie von Bicarbonatlösung nicht mehr vollständig klar aufgenommen. Daher wurde das Produkt in einer möglichst geringen Menge einer ziemlich konzentrierten Bicarbonatlösung gelöst, die Lösung filtriert, mit verdünnter Salzsäure versetzt und die wieder ausfallende Säure nicht aus siedendem, sondern aus Benzol von ungefähr 50° unter Zusatz von ein wenig Ligroin umkrystallisiert. Die Analysensubstanz wurde diesmal im Vakuum über Paraffin und Calciumchlorid getrocknet und lieferte nun eine etwas besser stimmende Kohlenstoffzahl :

0,1673 g Substanz gaben
0,4301 g Kohlendioxyd und
0,0845 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{15}H_{14}O_4$:
70,11 %	C	69,77 %
5,61 %	H	5,43 %

Die Säure ist sehr leicht löslich in kaltem Aceton oder Alkohol, leicht in heißem Benzol, schwer in kochendem Ligroin. Auch in siedendem Wasser ist sie löslich, jedoch schwer. Von kalter, konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit blau-violetter Farbe aufgenommen.

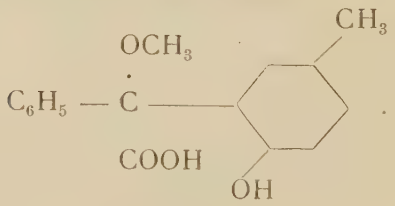
Auf eine Überführung der Säure in das Lacton wurde verzichtet, dagegen die übrig gebliebene Menge benutzt, um eine Kohlenoxydabspaltung (S. 31) durchzuführen:

0,1360 g Substanz gaben nach Abzug der Luft 5,9 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei 16° und 710 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für $C_{15}H_{14}O_4 - CO$:
4,78 %	CO	10,85 %

Wie man sieht, bleibt die Menge des erhaltenen Kohlenoxyds weit unter der berechneten.

2-Oxy-5-methyl-diphenyl-methoxyessigsäure,



Eine der eben beschriebenen homologe Säure entsteht, wie zu erwarten, aus dem Phenyl-p-kresylbromessigsäurelacton in genau der gleichen Weise. Um auch bei dieser Säure eine Lactonbildung zu verhüten, wurde

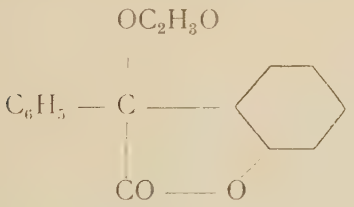
sie aus nur 50° warmem Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert. Die in mikroskopischen, feinen Nädelchen krystallisierende Säure schmilzt bei 116° unter Zersetzung. Sie ist sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, aus welchem sie bei Zusatz von Wasser in mikroskopischen Nädelchen krystallisiert, leicht löslich in heißem Benzol, schwer in kochendem Ligroin.

Analyse der im Vakuum über Paraffin und Calciumchlorid getrockneten Verbindung:

0,1802 g Substanz gaben
0,4685 g Kohlendioxyd und
0,0986 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4$:
70,91 %	C	70,59 %
6,08 %	H	5,88 %

2-Oxy-diphenyl-acetoxyessigsäurelacton,



Es ist schon öfters versucht worden, das Halogen des in Rede stehenden Bromlactons durch Hydroxyl zu ersetzen, also zu einem Oxydiphenylglykolsäurelacton zu gelangen, jedoch ohne Erfolg. Die Reaktion trat mit Kali oder feuchtem Silberoxyd zwar ein, doch ließ sich das gewonnene Produkt nicht krystallisiert und rein erhalten. Daher wurde nun ein Umweg einge-

schlagen, indem zunächst der Essigsäureester der gewünschten Glykolsäure dargestellt wurde, welche bei der Verseifung die Säure selbst hätte liefern sollen.

2 g o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton wurden mit 20 ccm einer 10 %-igen Lösung von Kaliumacetat in Eisessig eine halbe Stunde gekocht, wobei sich alsbald Kaliumbromid ausschied. Das Filtrat von letzterem wurde tropfenweise mit Wasser versetzt und der ausfallende weiße Niederschlag aus Eisessig und Wasser krystallisiert. So wurden flache Prismen und Nadeln erhalten, welche bei 114° schmolzen. Sie sind leicht löslich in kaltem Benzol, schwer in kaltem Äther oder kochendem Ligroin. Aus der erkaltenden Lösung in Ligroin krystallisiert das Lacton in Aggregaten schiefwinkliger Täfelchen. Es löst sich mit tief blau-violetter Farbe in kalter konzentrierter Schwefelsäure.

Analyse des im Vakuum getrockneten Körpers:

0,2105 g Substanz gaben
0,5501 g Kohlendioxyd und
0,0886 g Wasser.

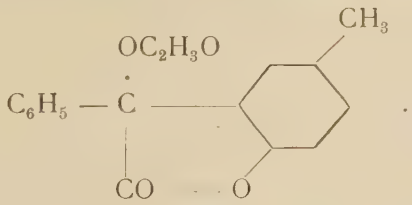
Gefunden :		Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4$:
71,27 %	C	71,64 %
4,68 %	H	4,48 %

Die Analyse bestätigt das Vorliegen des gesuchten Acetoxyproduktes.

Nun wurde versucht, es zur entsprechenden Glykolsäure zu verseifen, indem es mit analytischer Kalilauge im siedenden Wasserbade erhitzt wurde. Der Körper löste sich mit tief brauner Farbe. Wurde die Lösung abgekühlt, verdünnt und mit Salzsäure übersättigt, so fiel ein weißer Niederschlag aus, der aber

sofort zu einer braunen Schmiere verharzte und nicht weiter verarbeitet werden konnte. Nicht glücklicher verlief ein Verseifungsversuch durch Kochen des Acetylproduktes mit alkoholischer Kalilauge, während, als zur Milderung der Reaktionsbedingungen Ammoniak verwendet wurde, das Produkt unverändert blieb. Auch Piperidin wurde mit negativem Erfolge benutzt. Endlich wurde das o-Oxydiphenylchloressigsäurelacton ungefähr 10 Stunden lang mit Wasser gekocht, wobei es größtenteils unverändert blieb. Es scheint außer Zweifel zu stehen, daß das Halogenatom sich durch Hydroxyl ersetzen läßt, doch dürfte die hierbei gebildete Glykolsäure sofort weitere Veränderungen erleiden.

2-Oxy-5-methyl-diphenyl-acetoxyessigsäurelacton,



Genau in derselben Weise wie das o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton läßt sich auch das Phenyl-p-kresyl-bromessigsäurelacton in das analoge Acetoxylacton verwandeln. Das durch vorsichtigen Wasserzusatz ausgefällte gelbliche Rohprodukt wurde aus Äthylalkohol und Wasser umkrystallisiert, wobei es sich in vierseitigen Prismen ausschied, die nach vorherigem Erweichen (bei 87°) klar bei 91° schmolzen. Sie ähneln in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem eben beschriebenen Homologen mit Ausnahme der Löslichkeit in

kaltem Äther, die etwas größer ist. Die Ausbeute bei dieser Darstellungsmethode ist ziemlich gut: Aus 3 g Bromlacton wurden 1,8 g reines Acetylprodukt gewonnen.

Analyse der im Vakuum getrockneten Verbindung:

0,1827 g Substanz gaben
0,4822 g Kohlendioxyd und
0,0848 g Wasser.

Gefunden:		Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4$:
71,98 %	C	72,34 %
5,16 %	H	4,96 %

Lebenslauf.

Ich, Gerardus Jakobus Yssel de Schepper, wurde am 19. Juni 1885 in Gouda (Niederlande) geboren als Sohn des Fabrikdirektors Dr. Hendrik Yssel de Schepper und seiner Ehefrau Eveline Bussemaker. Nachdem ich die Mittelschulen absolviert und das Reifezeugnis der « Ryks Hoogere Burgerschool » erlangt hatte, wurde ich im Oktober 1903 an der Technischen Hochschule zu Hannover regulär immatrikuliert. Hier bestand ich nach zwei Jahren die Diplomvorprüfung für Chemiker. Nachdem ich hierauf drei Monate in einer Zuckerfabrik und vier Monate in einer Gasanstalt tätig gewesen war und darauf meiner Militärpflicht genügt hatte, studierte ich drei Semester an der Technischen Hochschule zu Berlin. Von April 1908 an setzte ich meine Studien an der Universität Freiburg (Schweiz) fort, speziell in der Chemie, Physik und Mineralogie.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren :

Behrend, Dieterici, Klein, Ost, Precht, Rinne und Seubert in Hannover, von Buchka, Herzfeld, Liebermann, Miethe, Schuberg, Simonis und Witt in Berlin, Baumhauer, Bistrzycki und von Kowalski in Freiburg.

Allen meinen hoch verehrten Lehrern sei auch hier mein aufrichtiger Dank ausgesprochen.

Freiburg (Schweiz). — St. Paulus-Druckerei.